

- [16] Cf. R. W. Murray, A. M. Trozzolo, E. Wasserman & W. A. Yager, J. Amer. chem. Soc. 84, 3213 (1962); A. M. Trozzolo, R. W. Murray & E. Wasserman, *ibid.* 84, 4990 (1962); R. Hoffmann, G. D. Zeiss & G. W. Van Dine, *ibid.* 90, 1485 (1968).
- [17] R. L. Williams & A. F. Voigt, J. physic. Chemistry 73, 2538 (1969); H. M. Pohlit, Tz-Hong Lin, W. Erwin & R. M. Lemmon, J. Amer. chem. Soc. 91, 5425 (1969).
- [18] R. Visser, C. R. Redvanly, F. L. J. Sixma & A. P. Wolf, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 80, 533 (1961).
- [19] S. Meyerson, H. Hart & L. C. Leitch, J. Amer. chem. Soc. 90, 3419 (1968).
- [20] S. Majeti & D. A. Lightner, Tetrahedron Letters 1970, 1683.
- [21] K. L. Rinehart, Jr., A. C. Buchholz, G. E. Van Lear & H. L. Canthrell, J. Amer. chem. Soc. 90, 2983 (1968).

173. Utilisation d'ylides du phosphore non stabilisés en chimie des sucres

VI. Sucres ramifiés dérivés des di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-ribo-et - α -D-xylo-hexofurannosul-3-oses

par J. M. J. Tronchet et J. M. Bourgeois

Institut de chimie pharmaceutique de l'Université, 10, boulevard d'Yvoy, 1205 Genève

(26 VI 70)

Summary. The *cis* and *trans* isomers of 3-deoxy-1,2:5,6-di-O-isopropylidene-3-C-methylthio-methylene- α -D-xylo- and - α -D-ribo-hexofuranoses have been prepared by treatment of 1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-xylo- and - α -D-ribo-hexofuran-3-uloses with methylthiomethylene-triphenylphosphorane. Configurations are assigned by NMR. A new type of 4J is described. Hydrogenation-desulfurization of the methylthiovinyl sugars affords 3-deoxy-3-methyl sugars of the D-*allo*, D-*gulo*, and D-*galacto* series. Derivatives of 3-deoxy-3-methyl-D-lyxose and 3-deoxy-3-methyl-D-ribose are prepared by chain-shortening of derivatives of the corresponding 3-deoxy-3-methyl-hexoses.

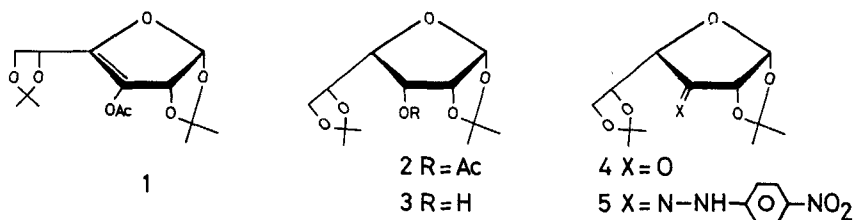
La première synthèse d'un sucre ramifié insaturé, par application d'une réaction de Wittig à un sucre cétonique, a été réalisée par Rosenthal & Nguyen [1] qui ont utilisé un réactif de Wittig modifié, stabilisé par résonance, amenant la fixation sur le sucre d'une chaîne latérale à deux carbones.

La plupart des sucres ramifiés naturels portant une chaîne latérale monocarbonée, nous avons exploré [2] [3] l'intérêt potentiel en chimie des sucres de trois ylides du phosphore non stabilisés permettant l'introduction d'une telle chaîne: le méthylène-triphénylphosphorane, le méthoxyméthylène-triphénylphosphorane et le méthylthiométhylène-triphénylphosphorane. C'est ce dernier ylides que nous avons finalement retenu en raison de sa facilité d'emploi et des rendements généralement très élevés en sucres insaturés qu'il nous a permis d'obtenir. Nous l'avons utilisé à l'extension de la chaîne carbonée d'aldéhydo-sucres [3] [4] et à la synthèse de sucres ramifiés [5] [6]. Quelques mois après notre première communication [2], Lance & Szarek [7] décrivaient quelques autres exemples de réaction du méthylène-triphénylphosphorane avec des sucres carbonyles.

Les résultats que nous décrivons ci-dessous et qui ont fait l'objet d'une communication préliminaire [5] sont relatifs à l'action du méthylthiométhylène-triphénylphos-

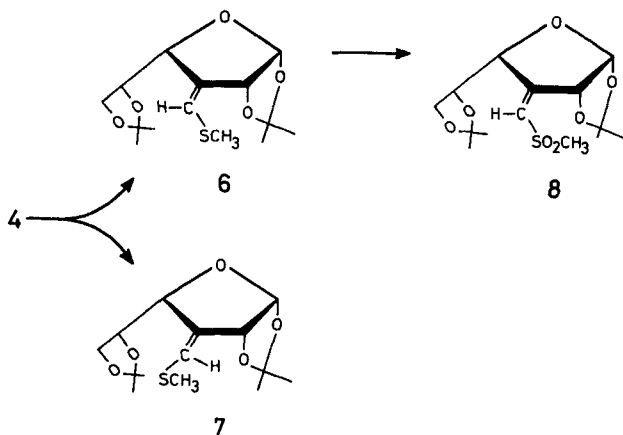
phorane sur deux sucres cétoniques épimères en 4, les di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-*xyl*- et - α -D-*ribo*-hexosulo-3-furannoses **4** et **9**.

Le sucre cétonique **4**, de configuration D-*xyl*, est préparé par hydrogénation (Pd/C) de l'acétate d'énol **1** [8], désacétylation du composé **2** obtenu, puis oxydation de **3** à l'aide de tétr oxyde de ruthénium. Il fournit la *p*-nitrophénylhydrazone **5** (F. 175–176°). Depuis notre communication préliminaire [5] le sucre cétonique **4** a été décrit par Slessor *et al.* [9].

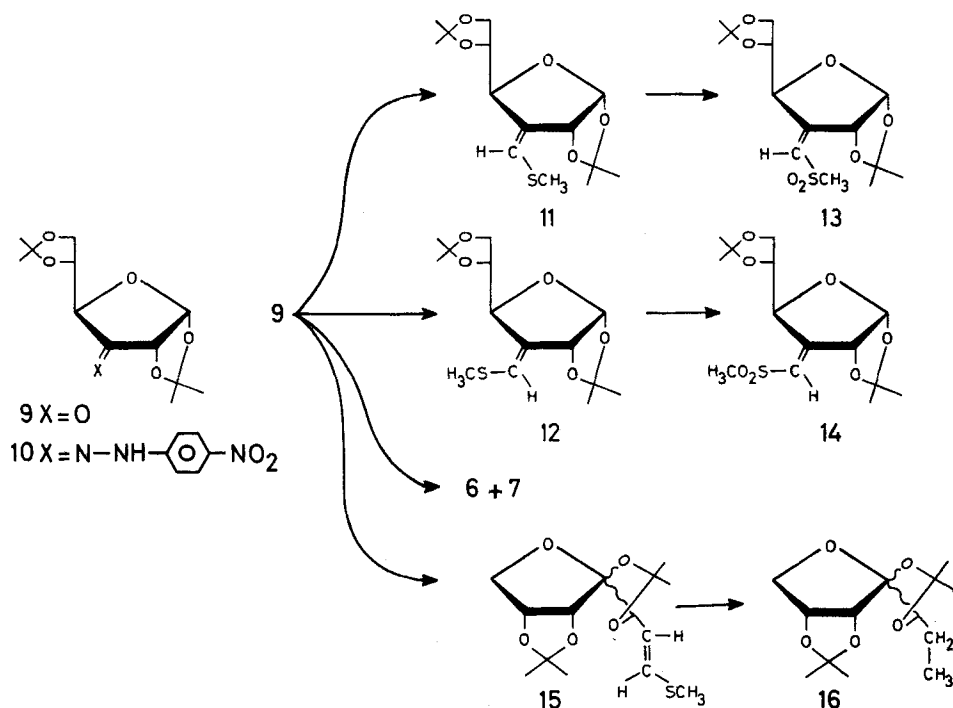


Le céto-sucré **9**, obtenu à l'état cristallin par distillation de son hydrate [10], conduit à la *p*-nitrophénylhydrazone **10** (F. 191–192,5°).

Soumis à l'action du méthylthiométhylène-triphénylphosphorane, **4** conduit à un mélange 3:7 des sucres insaturés **6** et **7** avec un rendement de 44%. La chromatographie sur couche mince (CCM.) et la chromatographie gaz-liquide (CGL.) indiquent qu'aucun sucre insaturé de configuration D-*ribo* (**11** ou **12**) n'est formé en quantité notable, donc que la réaction n'entraîne pas d'inversion importante en C4.



Il en va tout autrement avec le sucre cétonique **9**, épimère en C4 de **4**. Même lorsque la réaction est effectuée dans des conditions très douces (–10°, 1,1 équivalent d'ylide), quatre sucres insaturés (**11**, **12**, **6** et **7**) sont obtenus avec un rendement de 46%, l'apparition des composés **6** et **7** impliquant une inversion en C4. En augmentant la proportion de l'ylide (1,45 équivalent) le rendement global en sucres insaturés est porté à 80%, mais un cinquième composé (**15**) est formé, sans doute par action de l'ylide sur un aldéhydo-sucré provenant du réarrangement de la cétone **9** selon un processus pour lequel nous avons proposé un mécanisme [11].



Ainsi, les deux *céto*-sucres épimères **4** et **9** se comportent très différemment vis-à-vis du méthylthiométhylène-triphénylphosphorane. L'inversion en C4, importante dans le cas du dérivé *ribo* **9** et négligeable dans le cas de **4** de configuration *xylo*, pourrait être expliquée:

- soit par une réversion partielle des bétaines formées à partir de **9**, dont la face supérieure est plus encombrée que celle de **4**, réversion provoquée par l'encombrement stérique au niveau de l'état de transition de la transformation des bétaines en alcènes; cette réversion serait suivie d'une épimérisation en C4 par l'intermédiaire de l'énolate, la cétone **4** obtenue conduisant aux sucres insaturés **6** et **7** par l'intermédiaire de bétaines non soumises à une compression stérique sur la face supérieure du cycle.
- soit par une équilibration $\mathbf{4} \rightleftharpoons \mathbf{9}$ en milieu alcalin par l'intermédiaire de l'énolate, les cétones **4** et **9** réagissant ensuite avec l'ylide et la composition du mélange final étant fixée d'une part par la position de l'équilibre $\mathbf{4} \rightleftharpoons \mathbf{9}$ et d'autre part par les vitesses relatives des réactions de **4** et **9** avec l'ylide.

La première hypothèse ne semble pas pouvoir à elle seule rendre compte du phénomène: en effet, s'il existait une compression stérique sur la face supérieure du cycle lors de la destruction de la bétaine, elle serait surtout sensible pour celle des deux bétaines diastéro-isomères possédant une orientation relative *cis* du groupement méthylthio et de C4; dans la mesure où l'on sait [12] que la configuration de l'alcène formé reflète celle de la bétaine, on devrait s'attendre à ce que le sucre insaturé de configuration *cis* méthylthio-C4 **12** soit formé en très faible quantité; or **12** est formé en quantité notable, bien que le rapport **12**:**11** soit nettement inférieur au rapport **7**:**6**.

A l'appui de la seconde hypothèse on peut citer le fait suivant: la désacétylation de l'acétate d'énol **1** qui, réalisée par Meyer zu Reckendorff [13] (MeOH, Amberlite IR. 45 OH⁻, 3 h, *t*⁰ de la pièce) a conduit à des énones (*cis*- et *trans*-désoxy-5-O-isopropylidène-1,2- α -D-glycéro-hexéno-4-furannosul-3-oses) a, entre nos mains [11], dans d'autres conditions (MeOH, MeONa, 1 h, -20°) amené la formation de produits insaturés mais également de la cétone *xylo* **4** avec un rendement de 40%. Ceci montre que dans des conditions basiques l'équilibre céto-énolique s'établit en faveur de la cétone *xylo*, ceci étant sans doute dû en partie à la plus grande accessibilité de la face supérieure du cycle aux réactions prototropiques.

Le pourcentage d'inversion en C4 dépendrait donc de la vitesse d'épimérisation de la cétone, de la position de l'équilibre **4** $\rightleftharpoons$ **9** et des vitesses des différentes réactions de Wittig. Donc, s'il n'est pas exclu qu'une réversion des quatre bétaines ait lieu, il est néanmoins probable que la différence de comportement de **4** et de **9** n'est pas exclusivement due à une réversion spécifique d'une des bétaines formées depuis **9** mais explicable en partie par les modalités de la réaction d'épimérisation **4** $\rightleftharpoons$ **9** dans les conditions de l'expérience.

La configuration des quatre sucres insaturés isomères **6**, **7**, **11** et **12** a été établie de la façon suivante. La configuration en C4 a été déterminée par les expériences d'hydrogénation-désulfuration décrites plus bas; quant à la configuration au niveau des doubles liaisons, nous l'avons établie en nous basant sur la valeur des déplacements chimiques des protons H-C2 et H-C4 (tableau 1). Nous avons montré antérieurement [6], dans une autre série, qu'un groupement méthylthio déblindait légèrement le proton avec lequel il se trouve en disposition *cis*. Si l'on compare les valeurs de τ H-C2, on note que dans la série *xylo*, c'est H-C2 de **6** qui est le plus

Tableau 1. Quelques paramètres de spectres de RMN. de furannoses dont le carbone 3 est hybridé sp^2 (*J* en Hz)

		$J_{2,3'}$	$J_{3',4}$	$J_{2,4}$	τ H-C1	τ H-C2	τ H-C3'	τ H-C4
con- figura- tion <i>xylo</i>	4			0	4,00	5,57		
	5 ,							
	isomère a			0	3,96	4,81		
	5 ,							
	isomère b			0	4,01	4,20		
	6	1,1	1,4	0	4,18	4,94	3,72	5,42
con- figura- tion <i>ribo</i>	7	0	1,3	0	4,25	5,18	3,58	5,36
	8	1,3	1,9	0	4,17	4,29	3,34	5,25
	10 ,							
	isomère a			1,6 ?	4,12	4,92		5,34
	10 ,							
	isomère b			1,55 ?	3,90	4,83		5,19
	11	1,6	1,8	1,2	4,16	4,84	3,46	5,38
	12	1,5	1,8	1,6	4,13	4,97	3,59	5,09
	13				4,13	4,13	3,10	5,34
	14	$\approx 1,5$	≈ 2	$\approx 1,5$	4,10	4,86	3,39	4,24

déblindé et que dans la série *ribo* c'est H-C2 de **11**. Des observations similaires peuvent être faites pour les valeurs de τ H-C4, les H-C4 de **7** et de **12** étant cette fois les plus déblindés. Les différences de déplacements chimiques des protons homologues des

paires d'isomères géométriques varient dans d'assez larges limites: $\Delta\nu$ H-C4 **6-7** = 0,06 ppm; $\Delta\nu$ H-C2 **11-12** = 0,13 ppm; $\Delta\nu$ H-C2 **6-7** = 0,24 ppm; $\Delta\nu$ H-C4 **11-12** = 0,29 ppm. Nous attribuons ces différences dans l'intensité de l'effet du groupement méthylthio à des facteurs conformationnels, le déblindage étant d'autant plus intense que la distance entre l'atome de soufre et le proton concerné est plus faible. En effet, dans les conformations que nous proposons pour ces quatre composés, la distance S...H(C4) est faible pour le sucre insaturé de configuration *ribo* **12** et particulièrement élevée pour **7**, de même la distance S...H(C2) est plus faible pour **6** que pour **11**.

Pour vérifier ces attributions, nous avons oxydé (H_2O_2 , OsO_4) [6] les sucres méthylthiovinyls **6**, **7**, **11** et **12** et avons ainsi préparé les sulfones **8**, **13** et **14**, aucune sulfone n'ayant pu être obtenue à partir de **7**. Le groupement méthylsulfonyl déblinde de façon considérable le proton avec lequel il est en disposition *cis* [6] [14], les facteurs conformationnels deviennent alors moins importants vis-à-vis des facteurs configurationnels et les attributions sont faciles, les déblindages observés étant parfois supérieurs à une ppm (cf. tableau 1).

La conformation moyenne statistique des composés **6**, **7**, **11** et **12** peut être grossièrement estimée en utilisant les valeurs des constantes de couplage 4J allyliques $J_{2,3'}$ et $J_{3',4}$ (cf. tableau 1) et en calculant d'après la relation de *Newsoroff & Sternhell* [15] les angles que font les liaisons C-H allyliques et le plan de la double liaison. Ces angles sont de $50^\circ \pm 10^\circ$ pour les protons H-C2 et H-C4 de **11** et **12**, ce qui indique que dans ces deux composés le cycle furannique est proche de la planéité pour la conformation statistique moyenne, et de $40^\circ \pm 10^\circ$ pour les protons H-C2 et H-C4 de **6**, ce qui est en faveur d'une conformation dans laquelle C3 serait au-dessus du plan des autres atomes du cycle (E^3). Pour le composé **7** l'angle H-C2, plan de la double liaison est inférieur à 30° . Compte tenu du fait que l'angle H-C4, plan de la double liaison est d'environ 45° , la conformation de **7** doit être voisine de E^1 ou T_0^1 . Ce changement drastique de conformation lorsqu'on passe de **6** à **7** est sans doute rendu nécessaire par la compression stérique entre le groupement méthylthio et les substituants de C5 et C6 dans **7**. Ce composé occupe manifestement une place à part

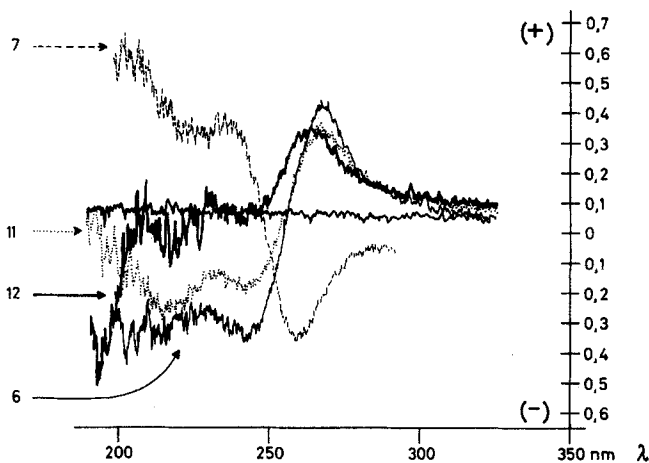


Fig. 1. Courbes de dispersion rotatoire optique des sucres méthylthiovinyls **6**, **7**, **11** et **12**

parmi les quatre sucres insaturés **6**, **7**, **11** et **12**. Non seulement il diffère des trois autres par les valeurs de ses 4J allyliques, mais encore par son pouvoir rotatoire qui est de $-163,5^\circ$ alors que celui de son isomère géométrique **6** est de $+216^\circ$, tandis que ceux du couple d'isomères **11** et **12** sont respectivement de $+278,7^\circ$ et $+316,6^\circ$. Ainsi la différence des pouvoirs rotatoires de **6** et **7** est de $379,5^\circ$ alors que celle des composés **11** et **12** n'est que de 38° , ce qui est tout à fait en faveur d'un changement important de conformation lorsqu'on passe de **6** à **7**. Les mêmes remarques peuvent être faites au sujet des courbes de dispersion rotatoire optique (fig. 1).

Il semble que l'on puisse distinguer par RMN. les diacétonides 1,2:5,6 des sucres furanniques, dont le carbone 3 est hybridé sp^2 , de configurations *xylo* et *ribo* sur la base de l'apparition dans les composés *ribo* d'un couplage $^4J_{2,4}$ qui n'existe pas dans les composés *xylo*. Ce couplage a été mis en évidence dans le cas des composés **10**, **11**, **12** et **14**, et son absence a été vérifiée dans le cas des composés **4**, **5**, **6**, **7** et **8**.

Qu'il ne s'agit pas d'un «couplage virtuel» est prouvé par les faits suivants:

1° Ce couplage est général dans la série, alors même que les autres paramètres du spectre sont variables.

2° Il subsiste lorsqu'on irradie H-C3'.

3° Dans aucun des cas où des spectres à 100 MHz ou à 220 MHz ont été réalisés, il ne disparaît, même lorsque le spectre est totalement de premier ordre (cf. fig. 2).

Un exemple d'expériences de découplage est représenté sur la figure 3. La figure 4 montre l'absence de couplage $^4J_{2,4}$ dans un composé de configuration *xylo*.

Un certain nombre d'exemples de couplages à travers un système du type général $\text{H}-\overset{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}$ ont été décrits et des revues sur ce sujet existent [16]. A part quelques exceptions [17], ces couplages ont pu être ramenés à deux situations stériques, la classique disposition en W (cf. p. ex. [18]) ou une disposition *cis*-diaxiale (cf. p. ex. [19]) permettant une interaction $\sigma-\pi$ entre les orbitales C-H et l'un des lobes de l'orbitale π . Comme nous l'avons vu plus haut, les valeurs des constantes de couplage allyliques de **11** et **12** excluent que les protons H-C2 et H-C4 se trouvent dans le même plan que la double liaison, ce qui exclut la disposition en W. D'ailleurs, des quatre composés **6**, **7**, **11** et **12** c'est **6**, pour qui $J_{2,4}$ est nul, qui est le moins éloigné d'une disposition en W. Une disposition *cis*-diaxiale étant également à écarter, les protons H-C2 et H-C4 de **11** et **12** étant en disposition relative *trans*, nous sommes en présence d'un couplage 4J d'un type nouveau, susceptible d'être utile à l'attribution des configurations *xylo* ou *ribo* dans cette série, mais dont l'existence montre que les relations entre géométrie et constantes de couplage à longue distance sont encore très imparfaitement connues.

L'hydrogénation-désulfuration (Nickel de Raney) [5] de **6** et de **7** conduit aux mêmes trois composés **17**, **18** et **19** dans les mêmes rapports (CGL.); de la même façon **11** et **12** conduisent à **22**, contaminé par de très faibles quantités de son épimère en C3 *gluco* et d'un composé de structure non déterminée. Le mélange provenant de la réduction de **6** ou de **7** étant exempt de tout composé provenant de la réduction de **11** ou **12** et réciproquement, on peut en conclure, comme nous l'avons noté antérieurement dans une autre série [6], que l'hydrogénation-désulfuration a lieu sans épimérisation au niveau des carbones voisins de la double liaison. Ainsi, la configuration en C4 des

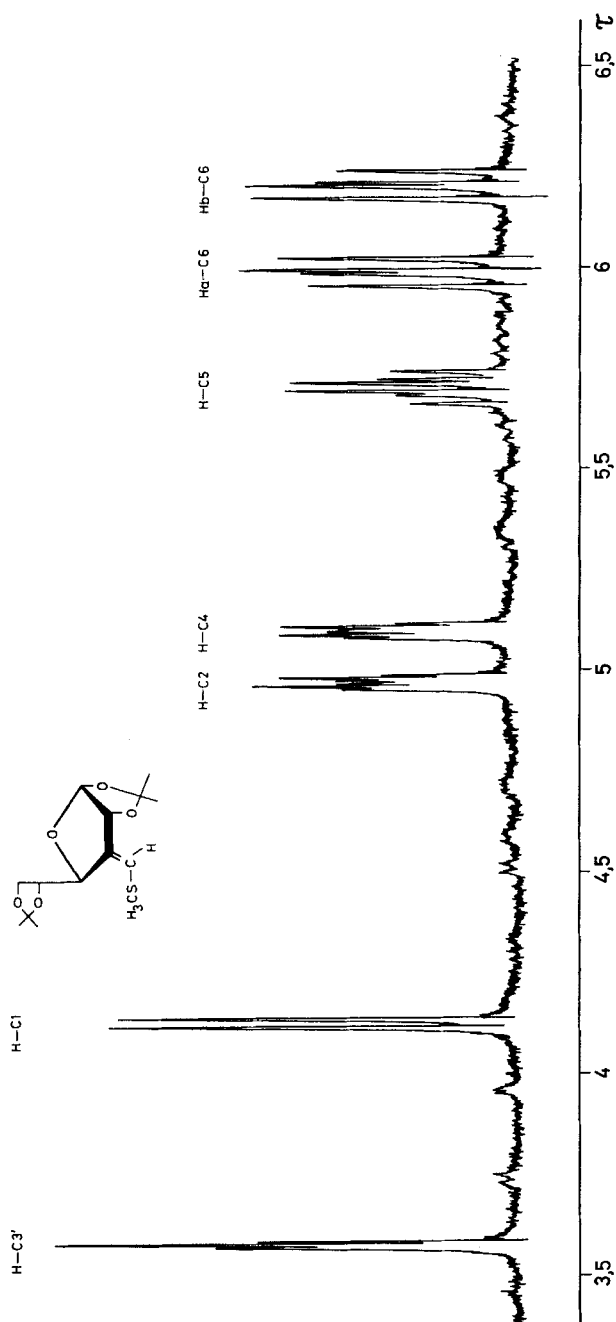


Fig. 2. Spectre de RMN. à 220 MHz du sucre méthylthioninique **12**

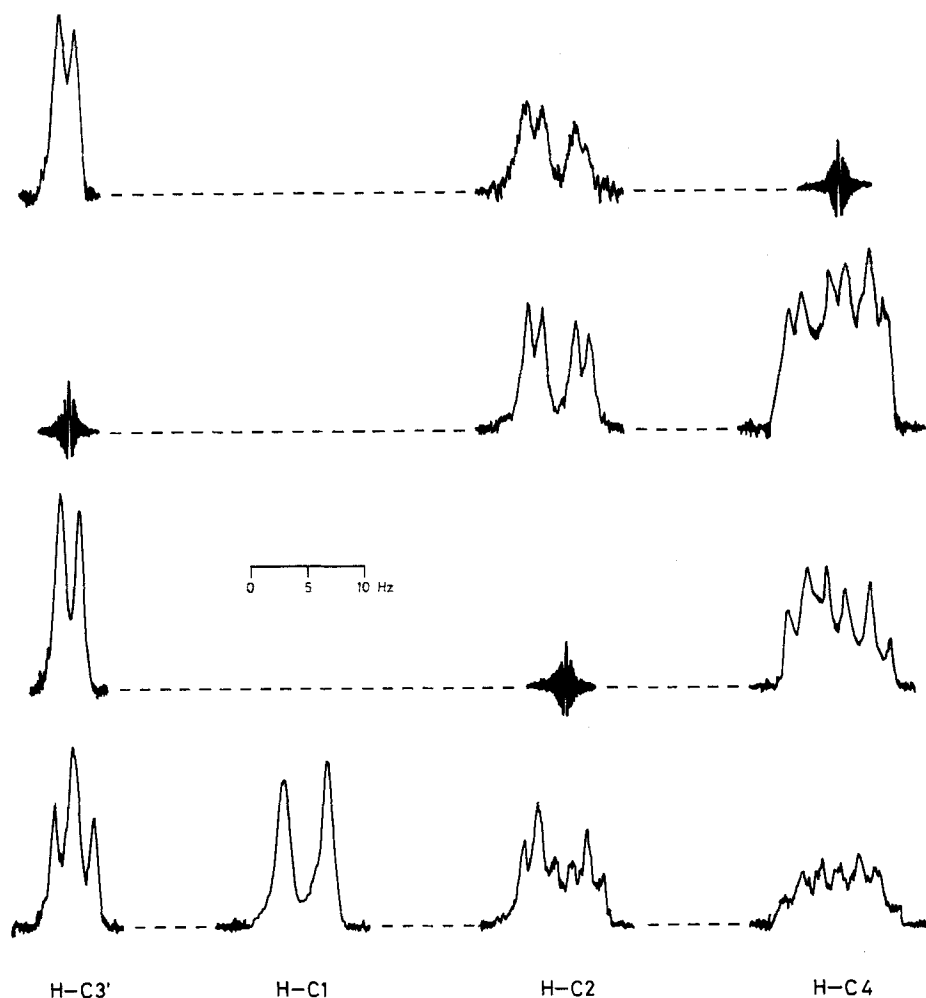


Fig. 3. Expériences de découplage en balayage de fréquence effectuées à 60 MHz sur le composé **11**

Ligne inférieure: spectre non irradié

sucres insaturés **6**, **7**, **11** et **12** peut être raisonnablement déduite de celle de leurs composés de réduction.

Il apparaît également que le comportement, vis-à-vis de l'hydrogénation-désulfuration, des sucres insaturés de configuration *ribo* et *xylo* est très différent, les premiers conduisant presque exclusivement au sucre **22** correspondant à la fixation de deux hydrogènes sur la face supérieure, la moins encombrée, du cycle furannique, alors que les seconds, dont la face supérieure est encore plus accessible, conduisent aux 2 épimères en **3**, **17** et **18**, ainsi qu'au sucre insaturé **19**. Ce phénomène doit sans doute être rapporté à la compression stérique existant au niveau de la face inférieure du composé de configuration *gulo* **17**.

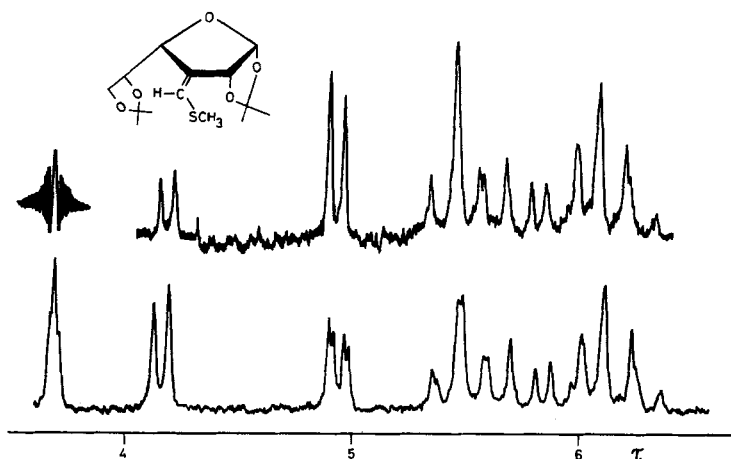
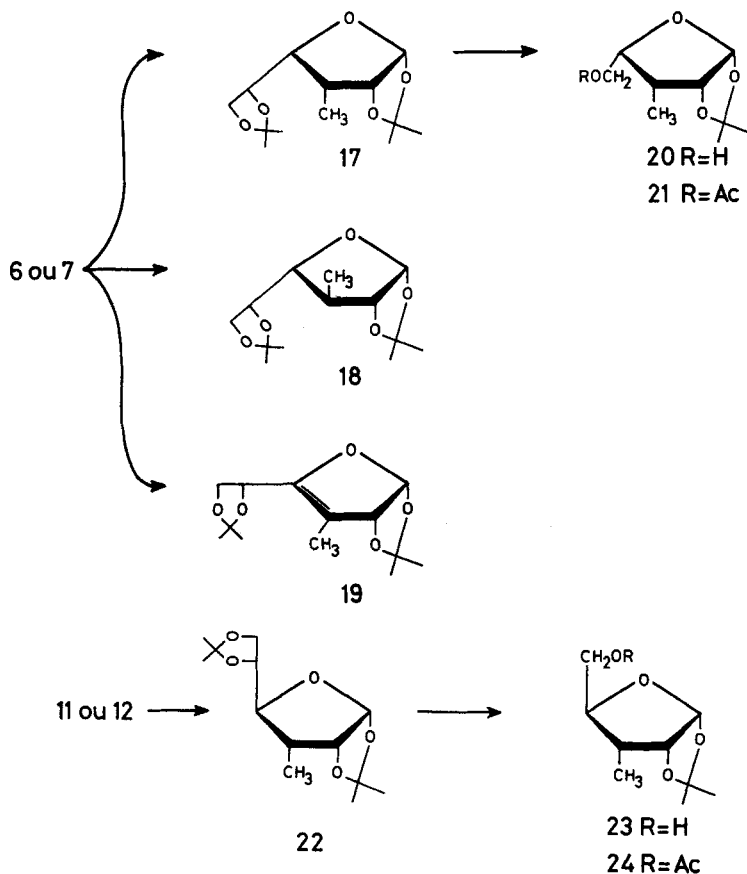


Fig. 4. Spectre de RMN. à 60 MHz du composé 6

Trace inférieure : spectre sans irradiation. Trace supérieure : irradiation de H-C3', les doublets de doublets H-C2 et H-C4 deviennent des doublets



Les désoxy-3-méthyl-3-pentoses **20** et **23** sont obtenus respectivement à partir de **17** et **22** par hydrolyse sélective du groupement isopropylidène-5,6, oxydation par le tétracétate de plomb et réduction (NaBH_4) de l'aldéhyde obtenu.

La détermination des configurations de **17**, **18**, **20**, **21**, **22**, **23** et **24** peut être faite par simple observation du signal H-C2 en RMN. L'étude d'acétonides 1-2 de sucres furannosiques de configuration *gulo* (ou *lyxo*), *galacto* (ou *arabino*) et *allo* (ou *ribo*), parmi lesquels un certain nombre que nous avons nous-mêmes préparés tels que le didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3- β -L-lyxofurannose [20], l'amino-3-didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2- β -L-lyxofurannose [21], l'O-acétyl-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-gulofurannose (**2**) et le didésoxy-3,5-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3- β -L-arabinofurannose [20], permet d'énoncer la règle suivante¹⁾: Le proton H-C2 des acétonides-1,2 de sucres furannosiques apparaît:

- comme un triplet $J_{1,2} \cong J_{2,3} \cong 4$ Hz dans les composés de configuration *allo* (ou *ribo*);
- comme un doublet de doublets $J_{1,2} \cong 4$ Hz, $J_{2,3} \cong 5$ Hz, dans les composés de configuration *gulo* (ou *lyxo*);
- comme un doublet de doublets $J_{1,2} \cong 4$ Hz, $J_{2,3} \cong 1,5$ Hz dans les composés de configuration *galacto* (ou *arabino*) (cf. tableau 2).

Tableau 2. Valeur de quelques constantes de couplage $J_{1,2}$ et $J_{2,3}$
(exprimées en Hz)

numéro du composé	configura- tion	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$	numéro du composé	configura- tion	$J_{1,2}$	$J_{2,3}$
2	<i>gulo</i>	4	5,5	18	<i>galacto</i>	3,8	1,4
17	<i>gulo</i>	4	5	22	<i>allo</i>	3,4	4,4
20	<i>lyxo</i>	3,8	5,1	23	<i>ribo</i>	3,8	4
21	<i>lyxo</i>	3,7	5	24	<i>ribo</i>	3,6	4,6

Partie expérimentale

Généralités. Les évaporations ont été effectuées sous pression réduite en dessous de 40°C. Les F. ont été déterminés sur microscope à platine chauffante *Leitz*.

Les CCM. analytiques ont été effectuées sur plaques de 7,5 × 2,5 cm recouvertes d'une couche de 0,25 mm d'épaisseur de «Silicagel HF *Merck*», distance de migration 5 cm; solvant 1: AcOEt/*n*-hexane 1:1 (*v/v*), solvant 2: Et₂O/*n*-hexane 1:1 (*v/v*); révélation lampe UV, puis réactif phosphomolybdique sulfurique. Les CCM. préparatives ont été réalisées sur plaques de 40 × 20 cm recouvertes d'une couche de 2 mm d'épaisseur de «Silicagel HF *Merck*».

Pour les CGL. nous avons utilisé un chromatographe *Perkin-Elmer* F11 muni de colonnes de 1,8 m, diamètre 3 mm, garnies de néopentyl-glycolsébacate 0,5% sur chromosorb G 80–100 mesh. Les volumes de rétention relatifs V_{RR} ont été établis par comparaison avec le volume de rétention du di-O-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-glucofurannose, utilisé comme étalon interne.

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur *Perkin-Elmer* 141; les spectres de masse, sur *Atlas* MAT CH-4; les spectres IR., sur *Perkin-Elmer* 157; les spectres UV., sur *Unicam* SP 800; les spectres de dispersion rotatoire optique, sur *Japan Spectroscopic Co* ORD/UV-5.

Les spectres de RMN. à 60 MHz ont été enregistrés sur *Perkin-Elmer* R12 muni du dispositif de découplage; les spectres à 100 MHz, sur *Varian* HA100. Les constantes de couplage sont déterminées sur des expansions du spectre sur 100 Hz. Les déplacements chimiques sont mesurés au

¹⁾ Cette règle est en accord avec quelques observations du même type faites très récemment par *Heap & Owen* [22].

centre des massifs. Abréviations utilisées: *p.* = proton, *s.* = singulet, *d.* = doublet, *t.* = triplet ... Les attributions sont, dans la règle, confirmées par double résonance.

O-Acétyl-3-di-*O*-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-gulofuranose (**2**): Une solution de 4 g de **1** dans 150 ml d'AcOEt est agitée pendant 5 h à 20° sous 3 atm. d'H₂ en présence de 1,4 g de charbon palladié (10% de Pd). Après filtration, évaporation du solvant, recristallisation (Et₂O, éther de pétrole) du produit formé, on obtient 2,93 g (74%) de cristaux de **2**. Rf = 0,48 (solvant 1). $V_{RR}^{180^\circ} = 2,33$. F. 76–77°. $[\alpha]_D^{25} = +67^\circ$ (*c* = 1, CHCl₃). IR.: 5,74 μ (ν C=O), 7,23 et 7,29 μ (isopropylidène), 8,12 μ (acétyle). – RMN. (CDCl₃, 100 MHz): τ = 4,21, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4$ Hz (H–C1); τ = 4,92, *dd*, 1 p., $J_{2,3} = 5,5$ Hz, $J_{3,4} = 6,6$ Hz (H–C3); τ = 5,21, *dd*, 1 p. (H–C2); τ = 5,37, *m*, 1 p., $J_{4,5} = 9,3$ Hz, $J_{5,6a} = 6,5$ Hz, $J_{5,6b} = 7,2$ Hz (H–C5); τ = 5,89, *dd*, 1 p., $J_{6a,6b} = 8,3$ Hz (H_a–C6); τ = 5,92, *dd*, 1 p. (H–C4); τ = 6,46, *dd*, 1 p. (H_b–C6); τ = 7,84, *s*, 3 p. (OAc); τ = 8,40, 8,54, 8,59 et 8,63, 4 *s*, 4 $\times$ 3 p. (isopropylidènes). – SM.: 43 (100), 101 (56,5), 229 (28,3), 143 (18,4), 127 (12,8), 287 (12) (*M*⁺–15), 81 (9,4), 59 (9,1), 113 (6,5), 73 (6,45) *m/e* (intensités relatives).

C₁₄H₂₂O₇ (302,33) Calc. C 55,63 H 7,33% Tr. C 55,63 H 7,41%

Di-*O*-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-gulofuranose (**3**): A une solution de 3 g (10 mmoles) de **2** dans 30 ml de méthanol anhydre on ajoute 10 mg de sodium. Après 1 h à 20°, la solution est neutralisée (Dowex 50 H⁺). Par évaporation du solvant, on obtient 2,4 g (93%) de cristaux, F. 104 à 105°. $[\alpha]_D^{25} = +6,9^\circ$ (*c* = 1,2, CHCl₃). Litt.: [8] F. 105–106°, $[\alpha]_D^{20^\circ} = +7,5^\circ$ (*c* = 1, CHCl₃); [9] F. 103°, $[\alpha]_D = 10^\circ$ (*c* = 0,4, CHCl₃).

Di-*O*-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-xylo-hexofurannosul-3-ose (**4**). – 1. *A partir de 3*: A une solution de 6 g (36 mmoles) de RuO₄ dans 200 ml de CH₂Cl₂ préparé selon [23] est ajoutée une solution de 3 g (11,5 mmoles) de **3** dans 50 ml de CH₂Cl₂. Après 2 h à 0° la réaction est terminée (CCM.). Après addition de 50 ml d'isopropanol, filtration de RuO₂, évaporation des solvants et recristallisation (Et₂O, éther de pétrole), 2,1 g (70%) de **4** sont obtenus, Rf = 0,5 (solvant 1). Se décompose en CGL. et donne plusieurs pics. F. 71–73°. $[\alpha]_D^{22} = +5,9^\circ$ (*c* = 0,9, CHCl₃). IR.: 5,67 μ (ν C=O), 7,28 et 7,29 μ (isopropylidène). – RMN. (CCl₄, 60 MHz): τ = 4,00, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,2$ Hz (H–C1); τ = 5,57, *d*, 1 p. (H–C2); τ = 5,65–6,15, *m*, 4 p. (H–C4, H–C5, H_a–C6, H_b–C6); τ = 8,49, 8,62 et 8,67, 3 *s*, 3, 6 et 3 p. (isopropylidènes). – SM.: 43 (100), 101 (79,7), 85 (19,7), 59 (16,2), 243 (15,3) (*M*⁺–15), 71 (13,8), 41 (10,8), 73 (8,9), 125 (8,5), 100 (8,1), 55 (8,1).

C₁₂H₁₈O₆ (258,27) Calc. C 55,79 H 7,03% Tr. C 55,71 H 7,05%

2. *A partir de 1*: A une solution de 4 g (13,3 mmoles) de **1** dans 50 ml de MeOH anhydre on ajoute lentement à –20° sous agitation une solution de 20 mg de Na dans 10 ml de MeOH anhydre. Après 1 h à –20°, le milieu réactionnel est neutralisé (Dowex 50 Na), filtré et concentré. Le sirop obtenu est extrait 3 fois sous agitation prolongée (2 h) avec au total 600 ml d'hexane. Les extraits hexaniques concentrés fournissent par distillation (130°/0,1 Torr) 1,48 g (40%) d'un produit constitué principalement de **4** (CCM.).

p-Nitrophénylhydrazone **5**: Une solution de 500 mg (1,94 mmole) de **4** dans 15 ml d'EtOH est refluxée 2 h avec une quantité stoechiométrique de *p*-nitrophénylhydrazine (297 mg). La solution concentrée à 5 ml abandonne 418 mg (55%) de cristaux de **5**. Rf = 0,1 (solvant 2). F. 175–176°. IR.: 3,02 μ (ν NH), 6,23, 6,63, 6,90 μ (aryle), 6,54 et 7,55 μ (NO₂), 7,23 et 7,30 μ (isopropylidènes). – RMN. (CDCl₃, 60 MHz), mélange des deux isomères géométriques:

Isomère **a**: τ = 1,32, *s*, 1 p. (NH); *m*, 4 p., système AA'XX' centré sur τ = 1,88 et 2,97 (aryle); τ = 3,96, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,2$ Hz (H–C1); τ = 4,81, *d*, 1 p. (H–C2); $\tau \simeq 5,25$ –6,11, *m*, 4 p. (H–C4, H–C5, H_a–C6, H_b–C6); $\tau \simeq 8,38$ –8,65, 4 *s*, total 12 p. (isopropylidènes).

Isomère **b**: τ = 2,41, *s*, 1 p. (NH); *m*, 4 p., système AA'XX' centré sur τ = 1,84 et 2,97 (aryle); τ = 4,01, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,4$ Hz (H–C1); τ = 4,20, *d*, 1 p. (H–C2); $\tau \simeq 5,45$ –6,30, *m*, 4 p. (H–C4, H–C5, H_a–C6, H_b–C6); $\tau \simeq 8,38$ –8,65, 4 *s*, total 12 p. (isopropylidènes).

C₁₈H₂₃N₃O₇ (393,40) Calc. C 54,95 H 5,89 N 10,68% Tr. C 55,23 H 5,92 N 10,58%

Di-*O*-isopropylidène-1,2:5,6- α -D-ribo-hexofurannosul-3-ose (**9**): Obtenu par distillation (140°/10^{–3} Torr) de son hydrate cristallin [10]. Rf = 0,42 (solvant 1). F. 40–42°. $[\alpha]_D^{20^\circ} = +118^\circ$ (*c* = 1,1, CHCl₃). IR.: 5,66 μ (ν C=O), 7,27 et 7,30 μ (isopropylidènes). – RMN. (CDCl₃, 60 MHz): τ = 3,87, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,5$ Hz (H–C1); τ = 5,55–6,00, *m*, 5 p. (H–C2, H–C4, H–C5, H_a–C6, H_b–C6); τ =

8,56 et 8,67, 2 s, 2 × 6 p. (isopropylidènes). – SM.: 101 (100), 43 (38,9), 85 (20,8), 243 (17,9) ($M^+ - 15$), 100 (12,6), 73 (12), 39 (11,7), 59 (10,6), 41 (10,6), 71 (9,4).

$C_{12}H_{18}O_6$ (258,27) Calc. C 55,79 H 7,03% Tr. C 55,78 H 7,10%

p-Nitrophénylhydrazone 10: Préparée à partir de **9** selon la technique utilisée pour **5**.

Isomère **a**: Rf = 0,4 (solvant 2). F. 191–192,5°. IR.: 3,08 μ (ν_{NH}), 6,24, 6,66, 6,90 μ (aryle), 6,50 et 7,54 μ (NO_2), 7,24 et 7,29 μ (isopropylidènes). RMN. ($CDCl_3$, 60 MHz): *m*, 4 p., système $AA'XX'$ centré sur $\tau = 1,84$ et 2,98 (aryle); $\tau = 4,12$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 3,9$ Hz (H–C1); $\tau = 4,92$, *dd*, 1 p., $J_{2,4} (?) = 1,6$ Hz (H–C2); $\tau = 5,34$, *m*, 1 p. (H–C4); $\tau = 5,50$ –6,00, *m*, 3 p. (H–C5, H_a –C6, H_b –C6); $\tau = 8,37$, 8,49, 8,52, 8,57, 4 s, 4 × 3 p. (isopropylidènes).

Isomère **b**: RMN. ($CDCl_3$, 60 MHz): *m*, 4 p., système $AA'XX'$ centré sur $\tau = 1,84$ et 2,92 (aryle); $\tau = 3,90$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4,5$ Hz (H–C1); $\tau = 4,83$, *dd*, 1 p., $J_{2,4} (?) = 1,55$ Hz (H–C2); $\tau = 5,19$, *dd*, 1 p. (H–C4); $\tau = 5,50$ –6,15, *m*, 3 p. (H–C5, H_a –C6, H_b –C6); $\tau \simeq 8,52$, *s*, 6 p., et $\tau = 8,65$ et 8,68, 2 s, 2 × 3 p. (isopropylidènes).

$C_{18}H_{23}N_3O_7$ (393,40) Calc. C 54,95 H 5,89 N 10,68% Tr. C 55,14 H 5,77 N 10,80%

Alcoylidénation de 4: A une solution de 1,5 g (5,82 mmoles) de **4** dans 15 ml d'éther anhydre on ajoute lentement, sous agitation à 0° sous azote, une suspension dans 12 ml de diméthylsulfoxyde de 8,46 mmoles de méthylthiométhylène-triphénylphosphorane, préparé selon [24] à partir de 0,34 g (8,46 mmoles) de NaH à 60% et 3,05 g (8,46 mmoles) de chlorure de méthylthiométhyl-triphénylphosphonium [25]. Le mélange est maintenu sous azote 4 h à 20°. On ajoute alors 30 g de glace et extrait par 60 ml d'éther isopropylique utilisés en trois fois. Les extraits étherés réunis sont concentrés jusqu'à l'apparition des premiers cristaux d'oxyde de triphénylphosphine, filtrés et concentrés. On distille et recueille la fraction 100–120°/10⁻³ Torr qui consiste à peu près exclusivement (CCM.) en un mélange des deux sucres méthylthiovinyles **6** et **7** (770 mg, 44%) dans la proportion de 3 à 7 (CGL.). **6** et **7** sont séparés par CCM. préparative (solvant 2).

Alcoylidénation de 9. – 1. **Protocole A**: 15 g (58,2 mmoles) de **9** sont traités par 84,5 mmoles d'ylide dans des conditions identiques à celles décrites ci-dessus, à l'exception de la température d'affusion de l'ylide qui est de –30°. La distillation (93–120°/10⁻³ Torr) fournit 14 g (80%) d'un mélange des cinq sucres insaturés **6**, **7**, **11**, **12** et **15** dans les proportions suivantes: 9, 14, 44, 21, 12. Ces cinq composés sont séparés par CCM. préparative (solvant 2).

2. **Protocole B**: température d'affusion –10°, 1,05 équivalent d'ylide. Rendement 46%. Pourcentage des isomères obtenus: **6** (21), **7** (48), **11** (14), **12** (17), **15** (<1).

Alcoylidénation du résidu de la méthanolyse alcaline de 1: A une solution d'1 g (3,3 mmoles) de **1** dans 10 ml de MeOH est ajoutée une solution de MeONa (5 mg de Na) dans 10 ml de MeOH. Après 2 h à –20°, la solution neutralisée (Dowex 50 H⁺), filtrée et concentrée est traitée à 0° par 4,6 mmoles d'ylide. On obtient par distillation 300 mg (30%) d'un mélange de sucres insaturés dans les proportions suivantes: **6** (25), **7** (67,5), **11** (2,7) et **12** (4,8).

trans(H–C3'–C2)-Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthylthiométhylène-3- α -D-xylo-hexofuranose (6): Obtenu comme décrit ci-dessus puis recristallisé (Et₂O, éther de pétrole). Rf = 0,33 (solvant 2). $V_{RR}^{180^\circ} = 3,33$. F. 70–71,5°. $[\alpha]_D^{18} = +216^\circ$ ($c = 0,9$, $CHCl_3$). UV.: 256 (8730) nm (ϵ). IR.: 6,1 μ ($\nu_{C=C}$), 7,24–7,30 μ (isopropylidènes). – RMN. ($CDCl_3$, 100 MHz): $\tau = 3,72$, *t*, 1 p. $J_{2,3'} = 1,1$ Hz, $J_{3',4} = 1,4$ Hz (H–C3'); $\tau = 4,18$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 4$ Hz (H–C1); $\tau = 4,94$, *dd*, 1 p. (H–C2); $\tau = 5,42$, *dd*, 1 p., $J_{4,5} = 6,9$ Hz (H–C4); $\tau = 5,63$, *m*, 1 p., $J_{5,6a} = 6$ Hz, $J_{5,6b} = 7,25$ Hz (H–C5); $\tau = 5,98$, *dd*, 1 p., $J_{6a,6b} = 8,5$ Hz (H_a –C6); $\tau = 6,12$, *dd*, 1 p. (H_b –C6); $\tau = 7,67$, *s*, 3 p. (SCH_3); $\tau = 8,47$, 8,58 et 8,66, 3 s, 3,3 et 6 p. (isopropylidènes). – SM.: 143 (100), 43 (86,2), 101 (72,4), 201 (52,6), 115 (39,5), 87 (21), 73 (15,1), 45 (15,1), 41 (14,5), 39 (14,5).

$C_{14}H_{22}O_5S$ (302,39) Calc. C 55,61 H 7,33 S 10,60% Tr. C 55,66 H 7,42 S 10,60%

cis(H–C3'–C2)-Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthylthiométhylène-3- α -D-xylo-hexofuranose (7): Obtenu comme décrit ci-dessus, puis recristallisé (Et₂O, éther de pétrole). Rf = 0,22 (solvant 2). $V_{RR}^{180^\circ} = 4,97$. F. 88–89°. $[\alpha]_D^{18} = -163,5^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$). UV.: 249 (9580) nm (ϵ). IR.: 6,08 μ ($\nu_{C=C}$), 7,26 et 7,32 μ (isopropylidènes). – RMN. ($CDCl_3$, 100 MHz): $\tau = 3,58$, *d*, 1 p., $J_{3',4} = 1,3$ Hz (H–C3'); $\tau = 4,25$, *d*, 1 p., $J_{1,2} = 3,9$ Hz (H–C1); $\tau = 5,18$, *d*, 1 p. (H–C2); $\tau = 5,36$, *dd*, $J_{4,5} = 8$ Hz (H–C4); $\tau = 5,43$ –5,66, *m*, 1 p. (H–C5); $\tau = 5,97$ –6,22, *m*, 2 p. (H_a –C6, H_b –C6); $\tau = 7,66$,

s, 3 p. (SCH₃); τ = 8,44, 8,54, 8,63 et 8,69, 4 s, 4 $\times$ 3 p. (isopropylidènes). - SM.: 101 (100), 43 (88,8), 28 (45), 143 (40,8), 201 (21,9), 44 (20,9), 41 (17,8), 115 (16,3), 42 (15,8), 55 (10,7).

C₁₄H₂₂O₅S (302,39) Calc. C 55,61 H 7,33 S 10,60% Tr. C 55,62 H 7,26 S 10,56%

trans(H-C3'-C2)-Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthylthiométhylène-3- α -D-ribo-hexofurannose (11): Obtenu comme décrit ci-dessus, puis recristallisé (Et₂O, éther de pétrole). Rf = 0,48 (solvant 2). $V_{RR}^{180^\circ} = 1,90$. F. 53-54,5°. $[\alpha]_D^{18} = +279^\circ$ ($c = 1,1$, CHCl₃). UV.: 255,5 (7390) nm (ϵ). IR.: 6,1 μ ($\nu^{C=C}$), 7,24 et 7,30 μ (isopropylidènes). - RMN. (CDCl₃, 100 MHz): τ = 3,46, t , 1 p., $J_{2,3'} = 1,6$ Hz, $J_{3,4} = 1,8$ Hz (H-C3'); τ = 4,16, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,9$ Hz (H-C1); τ = 4,84, dt , 1 p., $J_{2,4} = 1,2$ Hz (H-C2); τ = 5,38, m , 1 p. (H-C4); τ = 5,80-6,26, m , 2 p. (H_a-C6, H_b-C6); τ = 7,63, s , 3 p. (SCH₃); τ = 8,52, 8,57, 8,62 et 8,64, 4 s, 4 $\times$ 3 p. (isopropylidènes). - SM.: 143 (100), 43 (80,6), 101 (47,6), 201 (47,6), 115 (42), 87 (21,4), 45 (16,7), 41 (15,1), 73 (12,7), 61 (11,5).

C₁₄H₂₂O₅S (302,39) Calc. C 55,61 H 7,33 S 10,60% Tr. C 55,62 H 7,49 S 10,72%

cis(H-C3'-C2)-Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthylthiométhylène-3- α -D-ribo-hexofurannose (12): Obtenu comme décrit ci-dessus, puis recristallisé (Et₂O, éther de pétrole). Rf = 0,41 (solvant 2). $V_{RR}^{180^\circ} = 2,52$. F. 63,5-65,5°. $[\alpha]_D^{18} = +316,6^\circ$ ($c = 1,0$, CHCl₃). UV.: 253 (7560) nm (ϵ). IR.: 6,1 μ ($\nu^{C=C}$), 7,22 et 7,30 μ (isopropylidènes). - RMN. (CDCl₃, 100 MHz): τ = 3,59, t , 1 p., $J_{2,3'} = 1,5$ Hz, $J_{3,4} = 1,8$ Hz (H-C3'); τ = 4,13, d , 1 p., $J_{1,2} = 4,3$ Hz (H-C1); τ = 4,97, m , 1 p., $J_{2,4} = 1,6$ Hz (H-C2); τ = 5,09, m , 1 p., $J_{4,5} = 4$ Hz (H-C4); τ = 5,69, dt , $J_{5,6a} = 6,3$ Hz, $J_{5,6b} = 6,7$ Hz (H-C5); τ = 5,99, dd , $J_{6a,6b} = 8,6$ Hz (H_a-C6); τ = 6,22, dd (H_b-C6); τ = 7,67, s , 3 p. (SCH₃); τ = 8,60 et 8,68, 2 s, 9 et 3 p. (isopropylidènes). - SM.: 101 (100), 43 (64,3), 143 (53,3), 115 (24,2), 201 (22,4), 73 (14,5), 87 (13), 45 (12,7), 41 (11,5), 39 (10,6).

C₁₄H₂₂O₅S (302,39) Calc. C 55,61 H 7,33 S 10,60% Tr. C 55,68 H 7,37 S 10,71%

trans-Anhydro-4,7-di-O-isopropylidène-3,4:5,6-méthylthio-1-D-ribo-heptène-1-hexol-3,4,4,5,6,7 (15): Sirop. Rf = 0,64 (solvant 2). $V_{RR}^{180^\circ} = 0,905$. $[\alpha]_D^{19} = -187^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl₃). UV.: 226,5 (7690) nm (ϵ). IR., RMN. cf. [11]. - SM.: 97 (100), 43 (42), 85 (29), 44 (21,3), 144 (20,1), 59 (15,9), 114 (14,8), 39 (14,8), 28 (14,2), 45 (9,5).

C₁₄H₂₂O₅S (302,39) Calc. C 55,61 H 7,33 S 10,60% Tr. C 55,60 H 7,35 S 10,40%

trans(H-C3'-C2)-Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthylsulfonylméthylène-3- α -D-xylo-hexofurannose (8): Une solution de 200 mg (0,66 mmole) de 6 dans 20 ml d'Et₂O est agitée énergiquement à 20° avec 0,2 ml d'H₂O₂ à 30%, 66 mg (0,34 mmole) de BaCO₃ et 13 mg (0,05 mmole) d'OsO₄. 0,2 ml d'H₂O₂ à 30% sont ajoutés après 2 h de réaction. Après 12 h on ajoute 5 ml d'une solution aqueuse à 10% de NaHSO₃ et on extrait de l'éther. La recristallisation (Et₂O, éther de pétrole) des cristaux obtenus par l'évaporation de l'extrait étheré fournit 46 mg (21%) de 8. Rf = 0,37 (Et₂O). F. 169-170°. $[\alpha]_D^{19} = +71,3^\circ$ ($c = 0,6$, CHCl₃). UV. 211 (5800) nm (ϵ). IR.: 5,94 μ ($\nu^{C=C}$), 7,16 et 7,25 μ (isopropylidènes), 7,6 et 8,78 μ (SO₂). - RMN. (CDCl₃, 60 MHz): τ = 3,34, dd , $J_{2,3'} = 1,3$ Hz, $J_{3,4} = 1,9$ Hz (H-C3'); τ = 4,17, d , $J_{1,2} = 3,7$ Hz (H-C1); τ = 4,29, dd (H-C2); τ = 5,25, dd , $J_{4,5} = 4,4$ Hz (H-C4); τ = 5,50, m , $J_{5,6a} = 5,8$ Hz, $J_{5,6b} = 7,2$ Hz (H-C5); τ = 5,92, dd , $J_{6a,6b} = 8,1$ Hz (H_a-C6); τ = 6,13, dd (H_b-C6); τ = 6,92, s , 3 p. (SO₂CH₃); τ = 8,44, 8,55, 8,60 et 8,63, 4 s, 4 $\times$ 3 p. (isopropylidènes). - SM.: 43 (100), 101 (89,5), 73 (19,3), 39 (15,8), 41 (15,3), 59 (14), 139 (13,3), 319 (11,6) ($M^+ - 15$), 83 (11,5), 55 (8,4).

C₁₄H₂₂O₇S (334,39) Calc. C 50,28 H 6,63 S 9,58% Tr. C 50,40 H 6,68 S 9,50%

trans(H-C3'-C2)-Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthylsulfonylméthylène-3- α -D-ribo-hexofurannose (13): Préparé à partir de 11 selon la technique décrite ci-dessus. Rendement 61%. Rf = 0,63 (Et₂O). F. 101-102°. $[\alpha]_D^{19} = +112,6^\circ$ ($c = 0,6$, CHCl₃). UV.: 211 (4920) nm (ϵ). IR.: 5,97 μ ($\nu^{C=C}$), 7,16 et 7,22 μ (isopropylidènes), 7,56 et 8,67 μ (SO₂). - RMN. (CDCl₃, 60 MHz): τ = 3,10, m , 1 p. (H-C3'); τ = 4,13, s large, 2 p. (H-C1, H-C2); τ = 5,34, m , 1 p. (H-C4); τ = 5,73-6,12, m , 3 p. (H-C5, H_a-C6, H_b-C6); τ = 6,88, s , 3 p. (SO₂CH₃); τ = 8,49, 8,59, 8,54 et 8,64, 4 s, 4 $\times$ 3 p. (isopropylidènes). - SM.: 101 (100), 43 (83,1), 39 (29,6), 41 (24), 73 (19), 59 (17,6), 31 (16,2), 319 (14,8) ($M^+ - 15$), 27 (13,4), 29 (10,6).

C₁₄H₂₂O₇S (334,39) Calc. C 50,28 H 6,63 S 9,58% Tr. C 50,35 H 6,67 S 9,67%

cis(H-C3'-C2)-Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthylsulfonylméthylène-3- α -D-ribo-hexofurannose (14): Obtenu à partir de 12 selon la technique décrite ci-dessus. Rendement 51%.

Rf = 0,6 (Et₂O). F. 90–95°. $[\alpha]_D^{19} = +167^\circ$ ($c = 0,6$, CHCl₃). UV.: 211,5 (5500) nm (ϵ). IR.: 5,94 μ ($\nu_{C=C}$), 7,16 et 7,22 μ (isopropylidènes), 7,55 et 8,71 μ (SO₂). – RMN. (CDCl₃, 60 MHz): $\tau = 3,39$, t , 1 p., $J_{2,3'} \simeq 1,5$ Hz, $J_{3',4} \simeq 2$ Hz (H–C3'); $\tau = 4,10$, d , 1 p., $J_{1,2} = 4,9$ Hz (H–C1); $\tau = 4,24$, m , 1 p., $J_{2,4} \simeq 1,5$ Hz (H–C4); $\tau = 4,86$, m , 1 p. (H–C2); $\tau = 5,60$ – $6,25$, m , 3 p. (H–C5, H_a–C6, H_b–C6); $\tau = 6,98$, s , 3 p. (SO₂CH₃); $\tau = 8,56$, 8,63 et 8,66, 3 s , 6, 3 et 3 p. (isopropylidènes). – SM.: 101 (100), 43 (89,3), 73 (21,4), 59 (15,6), 41 (11,6), 39 (11,4), 139 (10,3), 319 (9,8) ($M^+ - 15$), 83 (9), 55 (8,2).

C₁₄H₂₂O₇S (334,39) Calc. C 50,28 H 6,63 S 9,58% Tr. C 50,31 H 6,69 S 9,65%

Hydrogénation-désulfuration des sucres méthylthiovinyles 6, 7, 11, 12 et 15: 9 g (29,8 mmoles) d'un mélange de sucres méthylthiovinyles provenant d'une alcoylidénation sont refluxés 2 h dans 300 ml d'EtOH à 70% en présence de 30 g de Nickel de Raney fraîchement préparé [26]. Après filtration et évaporation du solvant on obtient 6,08 g (80,5%) d'un mélange de sucres désulfurés (CGL.) qui sont séparés par CCM. (solvant 2).

D'autre part 10 mg de chacun des sucres insaturés 6, 7, 11, 12 et 15 sont soumis à la même réaction et le produit obtenu, analysé par CGL. On vérifie ainsi que 11 et 12 conduisent à 22, que 15 conduit à 16 et que 6 et 7 conduisent au même mélange de 17, 18 et 19 dans les proportions de 33, 12, 5.

Anhydro-4,7-di-O-isopropylidène-3,4:5,6-D-ribo-heptanehexol-3,4,4,5,6,7 (16): Recristallisé dans l'éther de pétrole. Rf = 0,8 (solvant 2). $V_{RR}^{160^\circ} = 0,099$. F. 62–63°. $[\alpha]_D^{20} = -95^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃). IR., RMN. cf. [11]. – SM.: 43 (100), 59 (79,3), 125 (69,4), 57 (67), 243 (35,9) ($M^+ - 15$), 85 (29,3), 69 (28,3), 41 (27,4), 127 (26,4), 55 (23,6).

C₁₃H₂₂O₅ (258,32) Calc. C 60,45 H 8,58% Tr. C 60,48 H 8,64%

Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthyl-3-α-D-érythro-hexéno-3-furannose (19): Recristallisé dans l'éther de pétrole. Rf = 0,55 (solvant 2). $V_{RR}^{160^\circ} = 0,262$. F. 42–43,5°. $[\alpha]_D^{20} = -7,6^\circ$ ($c = 1$, CHCl₃). IR.: 6,90 μ ($\nu_{C=C}$), 7,24 et 7,30 μ (isopropylidènes). – RMN. (CDCl₃, 60 MHz): $\tau = 4,05$, d , 1 p., $J_{1,2} = 5,5$ Hz (H–C1); $\tau = 4,94$, d , élargi, 1 p., $J_{2,3'} = 0,7$ Hz (H–C2); $\tau = 5,24$, m , 1 p. (H–C5); $\tau = 5,82$ – $6,03$, m , 2 p. (H_a–C6, H_b–C6); $\tau = 8,18$, d , 3 p. (H₃–C3'); $\tau = 8,54$ et 8,59, 2 d , 9 et 3 p. (isopropylidènes). – SM.: 43 (100), 101 (77), 41 (17,8), 59 (13,4), 123 (13,3), 73 (11,6), 98 (11), 44 (9,9), 111 (9,4), 227 (8,6).

C₁₃H₂₀O₅ (256,30) Calc. C 60,92 H 7,86% Tr. C 60,93 H 7,98%

Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthyl-3-α-D-gulofurannose (17): Recristallisé dans l'éther de pétrole. Rf = 0,15 (solvant 2). $V_{RR}^{160^\circ} = 0,71$. F. 86–88°. $[\alpha]_D^{18} = -45^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). IR.: 7,29 et 7,32 μ (isopropylidènes). – RMN. (CDCl₃, 100 MHz): $\tau = 4,19$, d , 1 p., $J_{1,2} = 4$ Hz (H–C1); $\tau = 5,43$, m , 1 p., $J_{4,5} = 9,9$ Hz, $J_{5,6a} = 6,4$ Hz, $J_{5,6b} = 7,5$ Hz (H–C5); $\tau = 5,48$, dd , 1 p., $J_{2,3} = 5$ Hz (H–C2); $\tau = 5,95$, dd , 1 p., $J_{6a,6b} = 7,9$ Hz (H_a–C6); $\tau = 6,00$, dd , 1 p., $J_{3,4} = 7,9$ Hz (H–C4); $\tau = 6,55$, t , 1 p. (H_b–C6); $\tau = 7,56$, m , 1 p., $J_{3,3'} = 7,5$ Hz (H–C3); $\tau = 8,42$, 8,55, 8,63 et 8,69, 4 s , 4 × 3 p. (isopropylidènes); $\tau = 8,95$, d , 3 p. (H₃–C3'). – SM.: 44 (100), 43 (41,8), 28 (16,9), 99 (13), 59 (13), 101 (12,8), 41 (10,7), 157 (10,2), 42 (8,7), 55 (7,8).

C₁₃H₂₂O₅ (258,32) Calc. C 60,45 H 8,58% Tr. C 60,60 H 8,66%

Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthyl-3-α-D-galactofurannose (18): Recristallisé dans l'éther de pétrole. Rf = 0,32 (solvant 2). $V_{RR}^{160^\circ} = 0,40$. F. 45–47,5°. $[\alpha]_D^{18} = -29,4^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). IR.: 7,27 et 7,31 μ (isopropylidènes). – RMN. (CDCl₃, 100 MHz): $\tau = 4,17$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,8$ Hz (H–C1); $\tau = 5,53$, dd , 1 p., $J_{4,5} = 7,3$ Hz, $J_{5,6a} = 6,3$ Hz, $J_{5,6b} = 6,9$ Hz (H–C5); $\tau = 5,67$, dd , 1 p., $J_{2,3} = 1,4$ Hz (H–C2); $\tau = 5,94$, dd , 1 p., $J_{6a,6b} = 7,8$ Hz (H_a–C6); $\tau = 6,28$, dd , 1 p., $J_{3,4} = 4,3$ Hz (H–C4); $\tau = 6,35$, dd , 1 p. (H_b–C6); $\tau = 7,86$, m , 1 p., $J_{3,3'} = 7,3$ Hz (H–C3); $\tau = 8,44$, 8,57, 8,64 et 8,70, 4 s , 4 × 3 p. (isopropylidènes); $\tau = 8,91$, d , 3 p. (H₃–C3'). – SM.: 43 (100), 59 (42,1), 99 (39,8), 101 (32,4), 157 (31,9), 243 (23,6) ($M^+ - 15$), 125 (23,6), 57 (23,6), 71 (23,2), 185 (21,3).

C₁₃H₂₂O₅ (258,32) Calc. C 60,45 H 8,58% Tr. C 60,42 H 8,69%

Désoxy-3-di-O-isopropylidène-1,2:5,6-méthyl-3-α-D-allofurannose (22): Recristallisé dans l'éther de pétrole. Rf = 0,51 (solvant 2). $V_{RR}^{160^\circ} = 0,243$. F. 22–23°. $[\alpha]_D^{19} = +28,4^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl₃). IR.: 7,25 et 7,31 μ (isopropylidènes). – RMN. (CDCl₃, 60 MHz): $\tau = 4,28$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,4$ Hz (H–C1);

$\tau = 5,47$, t , 1 p. $J_{2,3} = 4,4$ Hz (H-C2); $\tau = 5,85$ – $6,44$, m , 4 p. (H-C4, H-C5, H_a -C6, H_b -C6); $\tau = 7,83$ – $8,26$, m , 1 p., $J_{3,3'} = 6,7$ Hz (H-C3); $\tau = 8,49$, $8,59$ et $8,68$, 3 s, 3, 3 et 6 p. (isopropylidènes); $\tau = 8,82$, d , 3 p. (H_3 -C3'). – SM.: 43 (100), 99 (48), 59 (46,6), 157 (39,2), 243 (34,7) ($M^+ - 15$), 125 (26,5), 101 (24), 71 (23,5), 55 (22,1), 28 (18,6).

$C_{13}H_{22}O_5$ (258,32) Calc. C 60,45 H 8,58% Tr. C 60,34 H 8,63%

Désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-β-L-lyxofuranose (**20**): 500 mg (1,94 mmole) de **17** sont agités à 20° dans 4,5 ml d'AcOH à 66%. La CCM. indique que l'hydrolyse du groupement isopropylidène en 5,6 n'est pas très sélective, mais que c'est après 6 h. de réaction que la concentration du désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-β-L-lyxofuranose est maximum. Le milieu réactionnel est alors neutralisé (NaHCO₃ aqueux) et extrait successivement à l'hexane (20 ml), qui entraîne surtout **17**, et à l'éther éthylique (40 ml), qui entraîne surtout le dérivé mono-isopropylidène-1,2. Les extraits étherés, séchés (MgSO₄), sont passés à sec et traités par une solution de 1,23 g (2,82 mmole) de tétracétate de plomb dans 22,5 ml de benzène. Après 15 min à 65°, la solution est additionnée de 10 ml d'une solution aqueuse à 5% de NaHCO₃ puis la fraction benzénique est filtrée sur célite. L'aldéhyde-sucré obtenu par évaporation du benzène est dissous dans 10 ml d'éthanol à 70% et à cette solution est ajoutée lentement une solution de 400 mg (10,5 mmole) de NaBH₄ dans 10 ml d'éthanol à 70%. Après 1 h, la solution est additionnée d'HCl 1N jusqu'à pH 7, de 30 ml d'H₂O et extraite par 100 ml d'AcOEt utilisés en 4 fois. Les fractions acétate d'éthyle réunies, séchées (MgSO₄), abandonnent par évaporation du solvant 160 mg (36% à partir de **17**) de **20**. Sirop. Rf = 0,35 (solvant 1). $V_{RR}^{170^\circ} = 0,256$. $[\alpha]_D^{25} = -40,2^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). IR.: 2,92 μ (ν_{OH}), 7,29 et 7,31 μ (isopropylidènes). – RMN. (CDCl₃, 60 MHz): $\tau = 4,13$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,8$ Hz (H-C1); $\tau = 5,39$, dd , 1 p., $J_{2,3} = 5,1$ Hz (H-C2); $\tau = 5,54$ – $6,62$, m , 3 p. (H-C4, H_a -C5, H_b -C5); $\tau = 7,52$, m , 1 p., $J_{3,3'} = 7$ Hz (H-C3); $\tau = 8,43$ et $8,68$, 2 s, 2 $\times$ 3 p. (isopropylidène); $\tau = 8,88$, d , 3 p. (H_3 -C3'). – SM.: 43 (100), 59 (93,8), 99 (60,9), 71 (51,4), 157 (48,5), 173 (28,5) ($M^+ - 15$), 41 (22), 31 (17,8), 29 (17,5), 83 (14,6).

$C_9H_{16}O_4$ (188,23) Calc. C 57,43 H 8,56% Tr. C 57,25 H 8,63%

Désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-α-D-ribofuranose (**23**): Préparé selon la technique décrite pour **20**, avec un rendement de 58% à partir de **22**. Sirop. Rf = 0,32 (solvant 1). $V_{RR}^{170^\circ} = 0,207$ $[\alpha]_D^{25} = +28^\circ$ ($c = 1,3$, CHCl₃). IR.: 2,93 μ (ν_{OH}), 7,26 et 7,31 μ (isopropylidène). – RMN. (CDCl₃, 60 MHz): $\tau = 4,22$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,8$ Hz (H-C1); $\tau = 5,46$, t , 1 p., $J_{2,3} = 4$ Hz (H-C2); $\tau = 5,90$ – $6,33$, m , 3 p. (H-C4, H_a -C5, H_b -C5); $\tau = 7,61$ – $8,16$, m , 1 p., $J_{3,3'} = 6,5$ Hz (H-C3); $\tau = 8,49$ et $8,68$, 2 s, 2 $\times$ 3 p. (isopropylidène); $\tau = 8,93$, d , 3 p. (H_3 -C3'). – SM.: 43 (100), 59 (65,8), 173 (33,6) ($M^+ - 15$), 99 (33,6), 29 (33,6), 71 (30,9), 157 (25,4), 41 (16,5), 83 (14,1), 113 (11,4).

$C_9H_{16}O_4$ (188,23) Calc. C 57,43 H 8,56% Tr. C 57,31 H 8,74%

O-Acétyle-5-désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-β-L-lyxofuranose (**21**): Une solution de 100 mg (0,53 mmole) de **20** dans un mélange d'Ac₂O (1 ml) et de pyridine (2 ml) est abandonnée 14 h à 20°. Le mélange est alors jeté sur de la glace et extrait au chloroforme (3 $\times$ 10 ml). L'extrait chloroformique séché (MgSO₄) est évaporé à sec. La distillation (130°/10⁻¹ Torr) du sirop obtenu abandonne 75 mg (61,5%) de **21**. Sirop. Rf = 0,55 (solvant 1). $V_{RR}^{170^\circ} = 0,389$. $[\alpha]_D^{25} = -57,7^\circ$ ($c = 0,9$, CHCl₃). IR.: 5,77 μ ($\nu_{C=O}$), 7,29 et 7,32 μ (isopropylidène). – RMN. (CDCl₃, 60 MHz): $\tau = 4,21$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,7$ Hz (H-C1); $\tau = 5,46$, dd , 1 p., $J_{2,3} = 5$ Hz (H-C2); $\tau = 5,58$ – $6,00$, m , 3 p. (H-C4, H_a -C5, H_b -C5); $\tau = 7,36$ – $7,86$, m , 1 p., $J_{3,3'} = 7,1$ Hz (H-C3); $\tau = 7,92$, s , 3 p. (OAc); $\tau = 8,42$ et $8,69$, 2 s, 2 $\times$ 3 p. (isopropylidène); $\tau = 8,56$, d , 3 p. (H_3 -C3'). – SM.: 43 (100), 59 (40,9), 99 (36,4), 71 (25,7), 215 (24,7) ($M^+ - 15$), 157 (23), 113 (11,1), 41 (10), 44 (8,9), 55 (7,4).

$C_{11}H_{18}O_5$ (230,26) Calc. C 57,38 H 7,88% Tr. C 57,60 H 7,76%

O-Acétyle-5-désoxy-3-O-isopropylidène-1,2-méthyl-3-α-D-ribofuranose (**24**): Obtenu avec un rendement de 78,5% à partir de **23**, selon la technique décrite pour **21**. Sirop. Rf = 0,62 (solvant 1). $V_{RR}^{170^\circ} = 0,289$. $[\alpha]_D^{25} = +36,2^\circ$ ($c = 1,2$, CHCl₃). IR.: 5,74 μ ($\nu_{C=O}$), 7,27 et 7,31 μ (isopropylidène). – RMN. (CDCl₃, 60 MHz): $\tau = 4,17$, d , 1 p., $J_{1,2} = 3,6$ Hz (H-C1); $\tau = 5,43$, t , 1 p., $J_{2,3} = 4,6$ Hz (H-C2); $\tau = 5,57$ – $6,22$, m , 3 p. (H-C4, H_a -C5, H_b -C5); $\tau = 7,80$ – $8,30$, m , 1 p., $J_{3,3'} = 6,7$ Hz (H-C3); $\tau = 7,91$, s , 3 p. (OAc); $\tau = 8,49$ et $8,57$, 2 s, 2 $\times$ 3 p. (isopropylidène); $\tau = 8,92$, d , 3 p. (H_3 -C3'). –

SM.: 43 (100), 59 (33,3), 215 (28,1) ($M^+ - 15$), 99 (25), 71 (16,8), 113 (16), 157 (12,5), 95 (9,6), 41 (8,6), 55 (7,8).

$C_{11}H_{18}O_5$ (230,26) Calc. C 57,38 H 7,88% Tr. C 57,61 H 7,85%

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Dr. K. Eder (Université de Genève) que nous remercions bien vivement. – Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (N° 2123-69). – Nous exprimons notre reconnaissance au Prof. W. Simon et au Dr E. Pretsch (E.P.F. Zurich) pour les RMN. à 100 et 220 MHz, au Dr B. Willhalm (*Firmenich & Cie*, Genève) pour les spectres de masse et au Prof. R. Schwyzer (E.P.F. Zurich) pour les courbes de dispersion rotatoire optique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Rosenthal & L. (Benzing) Nguyen, *Tetrahedron Letters* 1967, 2393.
- [2] J. M. J. Tronchet, E. Doelker & Br. Baehler, *Helv.* 52, 308 (1969).
- [3] J. M. J. Tronchet, S. Jaccard-Thorndahl & Br. Baehler, *Helv.* 52, 817 (1969).
- [4] J. M. J. Tronchet, N. Le Hong & F. Perret, *Helv.* 53, 154 (1970).
- [5] J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois, R. Graf & J. Tronchet, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. [C]* 269, 420 (1969).
- [6] J. M. J. Tronchet & J. M. Chalet, *Helv.* 53, 364 (1970).
- [7] D. G. Lance & W. A. Szarek, *Carbohydrate Research* 10, 300 (1969).
- [8] W. Meyer zu Reckendorf, *Angew. Chem.* 79, 151 (1967).
- [9] K. N. Slessor & A. S. Tracey, *Canad. J. Chemistry* 47, 3989 (1969).
- [10] O. Theander, *Acta chem. scand.* 18, 2209 (1964); P. J. Beynon, P. M. Collins, P. T. Doganges & W. G. Overend, *J. chem. Soc.* 1966, 1131.
- [11] J. M. J. Tronchet, J. M. Bourgeois & Br. Baehler, *Helv.* 53, 368 (1970).
- [12] A. W. Johnson, «Ylid Chemistry», Academic Press 1966, et références citées.
- [13] W. Meyer zu Reckendorf & J. C. Jochims, *Chem. Ber.* 102, 4199 (1969).
- [14] C. Pascual, J. Meyer & W. Simon, *Helv.* 49, 164 (1966).
- [15] G. P. Newsomoff & S. Sternhell, *Tetrahedron Letters* 1968, 6117; cf. également E. W. Garbisch, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5561 (1964).
- [16] S. Sternhell, *Rev. pure appl. Chemistry* 14, 15 (1964); L. M. Jackman & S. Sternhell, «Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy in organic chemistry», 2nd ed., Pergamon 1969; F. A. Bovey, «Nuclear magnetic resonance spectroscopy», Academic Press 1969.
- [17] E. W. Garbisch, Jr., *Chemistry & Ind.* 1964, 1715; M. Anteunis, N. Schamp & H. De Pooter, *Bull. Soc. chim. Belg.* 76, 541 (1967); B. Braillon, J. Salaün, J. Gore & J. M. Conia, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 1981.
- [18] J. P. Zahra, C. W. Jefford & B. Waegell, *Tetrahedron* 25, 5087 (1969).
- [19] P. Lazlo & J. I. Musher, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 2558.
- [20] J. M. J. Tronchet & R. Graf, manuscrit en préparation.
- [21] J. M. J. Tronchet & R. Graf, *Helv.* 53, 851 (1970).
- [22] J. M. Heap & L. N. Owen, *J. chem. Soc. [C]* 1970, 707, 712.
- [23] J. M. J. Tronchet & J. Tronchet, *Helv.* 53, 1174 (1970).
- [24] R. Greenwald, M. Chaykovsky & E. J. Corey, *J. org. Chemistry* 28, 1128 (1963).
- [25] G. Wittig & M. Schlosser, *Chem. Ber.* 94, 1373 (1961).
- [26] L. F. Fieser & M. Fieser, «Reagents for organic synthesis», Wiley 1967, p. 729, réf. 43.